



TITLE:

定電位法によるメタノールおよび
ヒドラジン燃料電池の研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

古見, 良平

CITATION:

古見, 良平. 定電位法によるメタノールおよびヒドラジン燃料電池の研究. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213436>

RIGHT:

氏 名	古 見 良 平 ふる み りょう へい
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 364 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	定電位法によるメタノールおよびヒドラジン燃料電池の研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 吉 澤 四 郎 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 田 村 幹 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は燃料電池に液体燃料としてもっともよく用いられているメタノール、ヒドラジンを対象として、電池の放電反応の機構ならびに生成物について研究し、これを基礎として工業用の液体燃料電池の反応過程などをしらべ、電池の設計、作動のための基礎資料を得た結果をまとめたものである。序論と4章からなる本論とからなっている。

序論は燃料電池とくに液体燃料電池発達の歴史をのべ、その放電反応機構の確認のための研究方法の確立、反応機構を基礎とした性能改善の必要性など、本研究を始めるに 当っての問題点を明らかにしている。

第1章には液体燃料電池の負極における放電反応機構の解明、放電反応にともなう電解液組成の変化、触媒の性質をしらべる方法などについて検討した結果をのべている。この場合、水素ガス電極の研究に從來適用されていた手法はそのまま用いられず、液体燃料電池に対して有効な条件を設定し直す必要があった。種々研究の結果、定電位法の場合、走査速度をおそくして測定した電位走査分極曲線を解析して、定常状態における挙動、中間生成物の分解速度、放電量と液組成変化との関係などを求めうことを認めている。さらに電位ステップ法においては、電解開始後の経過時間の短い(msecのオーダー) 場合および長い場合(secのオーダー) の両者について電流一時間関係を測定することにより、反応の素過程を明らかにできることを示している。

第2章においては、第1章でのべた方法をメタノール燃料電池のメタノール極における放電反応に適用した結果についてのべている。メタノール燃料電池の場合には、電解液として、アルカリ性のもの(通常はカセイカリ水溶液)と酸性のもの(通常は硫酸、もしくは過塩素酸水溶液)とがあり、電極反応が基本的に異なるものと考えられる。著者は、電位走査法を用いて測定した分極曲線および電位ステップ法を用いて測定した電流一時間曲線を比較、検討することによって、アルカリ性、酸性の両者の差を明確にすることができた。すなわち、走査速度、メタノール濃度、溶液のかきまぜの有無などが分極曲線に与える影

響をしらべることによって、アルカリ性の場合には拡散過程により律速される割合が大きく、酸性の場合には不均一反応過程によって律速される割合が大きいことを認めている。また、電位ステップ法を用いて、酸性電解液の場合の不均一反応過程はメタノールの電極表面への吸着であり、メタノールのある濃度（たとえば5 N硫酸中で0.5 M以上）以上ではその吸着が飽和することなどを明らかにし、酸の種類による差も確認している。中間反応生成物であるホルムアルデヒドは、カセイカリ水溶液、炭酸カリ水溶液中においてカニッツァーロ反応によって分解するが、著者は電位走査法による分極曲線を測定することにより、それぞれの電解液中での分解速度を求め得ることを明らかにしている。

酸性の電解液を用いる場合には、放電が進行しても電解液の組成が変化することはないが、アルカリ性では、放電反応生成物の炭酸根が電解液中に蓄積し、その組成が変化し放電性能が劣化するとされている。著者はこれまでに行なってきた基礎研究に基づいて、さらにプロトタイプの空気—メタノール燃料電池を放電しながら、その各放電段階における溶液中の分極曲線を測定し解析して、電解液組成変化の影響を定量的に見究め、反応生成物を確認し、種々の電極触媒の性能測定などを行ない、工業的な電池の設計、作動のための基礎資料を提供している。

第3章においては、第1章でのべた方法を、アルカリ性電解液中でのヒドラジン極における放電反応に適用した結果についてのべている。その結果、白金黒付白金電極上では、ヒドラジンの分解により生成した水素とラジカルと考えられる活性体とが電極反応に直接関与することを明らかにしている。また白金、パラジウム、銀、ニッケルのそれぞれを触媒として付与した電極についての性質をしらべ、いずれも触媒能はあるが、白金、パラジウムは過放電を行なった場合にも安定に活性な性能を示すことを明らかにしている。さらにこの研究に関連して分極曲線を用いた簡単なヒドラジン定量法を見出し、これにより電池内での放電量や、ヒドラジンの利用率を容易に知ることができるとのべている。

第4章は以上の研究を総括し結論としたものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は燃料電池に液体燃料としてもっともよく用いられているメタノール、ヒドラジンを対象として、電池の放電反応の機構ならびに生成物について研究し、これを基礎として工業用の液体燃料電池の反応過程などをしらべ、電池の設計、作動のための基礎資料を得た結果をまとめたものである。

このような目標をもって始めた研究の結果つぎのことが新たに明らかにされている。

まず第1章では液体燃料電池燃料極の放電反応に対する研究方法の吟味を行ない、

(1)定電位法を用いる場合、走査速度をおそくして測定した電位走査分極曲線を解析して、定常状態における挙動、中間生成物の分解速度、放電量と液組成変化との関係が求められる。

(2)電位ステップ法により求められる電位—時間関係を考察し、反応の素過程が明らかにできる、ことを認めている。

つぎに第2章ではこの方法をメタノール燃料電池の燃料極における放電反応に適用し、まず基礎的な条件として、

(1)定電位下における走査法を用いて検討すると、放電反応は、アルカリ性電解液では拡散律速の割合

が大きく、酸性の場合には不均一反応過程によって律速されやすいことが認められる。

(2) 電位ステップ法を用いて、酸性電解液の場合の上記不均一反応過程はメタノールの電極表面への吸着であることを明らかにできる。

(3) 定電位下における走査法により得られる分極曲線を解析して、中間生成物であるホルムアルデヒドのカニッツァーロ反応による分解速度を求めることができる。

ことなどを明らかにし、ついでこれらの結果を基礎として、プロトタイプの空気-メタノール燃料電池を用いて、放電中の電解液組成の変化、その変化と分極性能との関係、種々の電極触媒の性能測定などを行ない、工業的な電池の設計、作動のための基礎資料を提供している。

第3章では、第1章でのべた方法を、アルカリ性電解液中でのヒドラジン極の放電反応に適用し、

(1) 白金黒付白金電極上では、ヒドラジンの分解により生じる水素とラジカルと考えられる活性体とが、電極反応に関与する。

(2) 種々の添加触媒の性能を検討し、白金、パラジウムは過放電を経過してもなお安定な活性度を示す。

ことを明らかにしている。さらにこの研究に関連して分極曲線を用いた簡単なヒドラジン定量法を見出し、これを用いて電池内での放電量や、ヒドラジンの利用率を容易に知ることができるとしている。

以上要するにこの研究はメタノール、ヒドラジンなどの液体燃料を用いる燃料電池の反応を詳細にしらべ、電池の設計、作動の基礎資料を得ることを目的として、まず、このような場合の研究方法的な吟味を行ない、今後のこの方面の研究に対し多くの示唆を与え、またこれを目的の電池の研究に適用し、燃料電池を実際に設計し、作動させるために必要な多くの資料を提供したものである。学術上、工業上寄与するところが少なくないと考えられる。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。